









## Aqueous salt dispersions of hydrosoluble polymers containing an amphiphilic dispersing agent based on a cationic polymer with hydrophobic groups

**Patent number:** EP0915107  
**Publication date:** 1999-05-12  
**Inventor:** TEMBOU NZUDIE DENIS (FR); COLLETTE CHRISTIAN (FR)  
**Applicant:** ATOCHEM ELF SA (FR)  
**Classification:**  
 - **International:** C08F220/34; C08F220/60; C08F2/28  
 - **European:** C08F2/28; C08F220/34; C08F220/60  
**Application number:** EP19980402668 19981027  
**Priority number(s):** FR19970013860 19971104

### Also published as:

 US6221957 (B)  
 JP11246730 (A)  
 FR2770527 (A)

### Cited documents:

 EP0637598  
 EP0525751  
 EP0717056  
 EP0364175  
 EP0657478

**Report a data error here**

### Abstract of EP0915107

Aqueous saline dispersions contain a salt, a dispersing polymer and a dispersed polymer. The dispersing polymer is prepared by copolymerization of a water soluble monomer (A), a hydrophobic monomer (B), and optionally an amphiphilic monomer (C). The saline dispersions contain 21 - 24% by weight of salt, 0 - 25% of polymeric dispersant, and 10 - 40% of dispersed polymer. The polymeric dispersant contains: (a) 15 - 99% of groups derived by polymerization of water soluble monomer (A) which is selected monomers of formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(\text{O})\text{Z}_1\text{L}$  (A1), monomers of formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_4)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}_5)(\text{R}_6)$  (A2), monomers (A3) having a carboxylic function groups such as (meth)acrylic, or itaconic acid and their salts, and monomers (A4) having a quaternary ammonium function such as imidized or salified maleic anhydride or acryloxy ethyl trimethyl ammonium chloride, (b) 1 - 85% of groups derived from a hydrophobic monomer (B) and (c) 0 - 30% of an amphiphilic monomer (C).  $\text{R}_1 = \text{H}$  or methyl;  $\text{Z}_1 = \text{O}, \text{NH}, \text{NR}_2$ ;  $\text{R}_2 = 1\text{-}6\text{C}$  alkyl or hydroxy alkyl;  $\text{L} = -\text{R}_3\text{-N-N}(\text{L}_1)(\text{L}_2)$  or  $-\text{R}_3\text{-N}^{<+>}\text{<L}_1>(\text{L}_2)(\text{L}_3)\text{X}^{<->}$ ;  $\text{R}_3 = 1\text{-}6\text{C}$  alkyl or hydroxy alkyl;  $\text{L}_1, \text{L}_2$ , and  $\text{L}_3 = \text{H}, 1\text{-}6\text{C}$  alkyl, 5-12C cycloalkyl, or 6-18C aryl or aralkyl;  $\text{X} = \text{monovalent anion such as Cl or SNC}$ ;  $\text{R}_4 = \text{H}$  or methyl;  $\text{R}_5$  and  $\text{R}_6 = \text{H}, 1\text{-}6\text{C}$  alkyl or hydroxy alkyl, or 5 - 16C cycloalkyl.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 915 107 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
12.05.1999 Bulletin 1999/19

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C08F 220/34, C08F 220/60,  
C08F 2/28**

(21) Numéro de dépôt: **98402668.2**

(22) Date de dépôt: **27.10.1998**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**  
**92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Tembou Nzudie, Denis**  
**27470 Serquigny (FR)**  
• **Collette, Christian**  
**75005 Paris (FR)**

(30) Priorité: **04.11.1997 FR 9713860**

(54) **Dispersions aqueuses salines de polymères hydrosolubles contenant un dispersant amphiphile à base de polymère cationique ayant des motifs hydrophobes**

(57) L'invention concerne les dispersions aqueuses salines contenant un polymère hydrosoluble et un dis-

persant à base de polymère, de préférence cationique, ayant des motifs hydrophobes.

**EP 0 915 107 A1**

## Description

[0001] La présente invention se rapporte aux dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles contenant un sel et un dispersant amphiphile à base de polymère cationique ayant des motifs hydrophobes. Elle concerne aussi tels dispersants ainsi que leur procédé de préparation.

[0002] Les polymères hydrosolubles sont utilisés pour différentes applications et en particulier comme flocculants pour le traitement des eaux urbaines résiduaires et industrielles, la déshydratation des boues générées, comme épaississant et agent de traitement des sols. Il est bien connu que les systèmes aqueux de tels polymères hydrosolubles à haut extrait-sec sont gélifères et présentent des viscosités très élevées, qui rendent leur manipulation et stockage difficiles. Le problème posé à l'homme du métier est la réalisation de tels systèmes aqueux mais ayant à la fois un extrait-sec élevé et une faible viscosité.

[0003] Les procédés conventionnels de synthèse de ces polymères comprennent la polymérisation en solution, suspension inverse et émulsion inverse. La solution et la suspension inverse conduisent à des produits à l'état de poudre qui présentent l'inconvénient de générer de la poussière au moment de l'utilisation, de se dissoudre difficilement dans l'eau et de ne pas pouvoir former des solutions aqueuses de polymères de concentration élevée qui puissent être manipulées aisément. Outre cette mise en œuvre incommode qui est propre à l'état pulvérulent du produit, ces deux procédés sont handicapés en terme de productivité, d'une part en raison de la faible concentration en monomère utilisée en cours de polymérisation, et d'autre part à cause d'une étape de séchage et/ou broyage induisant une augmentation du temps de cycle et un surcoût de consommation d'énergie. Le procédé en émulsion inverse qui est connu depuis environ deux décennies, conduit quant à lui à un produit ayant un solvant organique polluant.

[0004] Pour remédier à ces inconvénients, il a été développé une nouvelle technique de polymérisation conduisant à des dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles dont l'originalité réside sur le plan de la présentation, c'est-à-dire, exemptes de solvant polluant, ne générant pas de poussière, rapidement solubles dans l'eau, de faible viscosité à taux de polymère élevé, et prêtes à l'emploi. En revanche cette technologie nécessite la mise au point des dispersants polymères adaptés pour la stabilité du polymère dispersé en milieu salin ou non salin.

[0005] Certains auteurs ont préparé des polymères hydrosolubles cationiques ou non ioniques par polymérisation de monomères hydrosolubles en présence de dispersant polymère de faible masse. EP 170 394 décrit une dispersion de particule de gel de polymère de taille supérieure à 20µm dans une solution de dispersant poly(acrylate de sodium) ou de poly(DADMAC), désignant le chlorure de polydiallyldiméthylammonium. Cependant ce produit présente l'inconvénient d'avoir une viscosité élevée après une longue période de stockage. La viscosité ne pouvant être diminuée qu'après cisaillement ou agitation.

[0006] Les brevets US 183466, EP 525751 A1, US 4 929 655, US 5 006 590 et EP 657 478 A2 proposent le cas de polymérisation précipitante en milieu salin de monomères hydrosolubles dont le polymère précipite sous forme de particules, puis disperse par le biais de l'agitation et stabilisé par des dispersants polymères de faible masse, solubles quant à eux en milieu salin. Les dispersants typiques de ces polymérisations sont le poly-DADMAC ou le copo-DADMAC/(M)ADAMQUAT C16, ce dernier monomère désignant le chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthylhexadécylammonium (EP 657 478 A2). Dans le cadre des polymérisations en milieu salin, le brevet EP 0717 056 A2 revendique des dispersions de polymères hydrosolubles amphotères, à base de monomères cationiques et anioniques (acide acrylique), synthétisées en présence de dispersant homopolymères de monomères cationiques, ou copolymère des mêmes monomères cationiques avec l'acrylamide.

[0007] Le mélange typique de monomère pour ce type de polymérisation est constitué de (méth)acrylamide, de chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de chlorure de (méth)acryloxyéthyltriméthyl benzyl ammonium. Ce dernier joue un rôle important dans la précipitation du polymère cationique formé en cours de synthèse et dans la formation de particules. US 5 587 415 montre qu'il est possible de s'affranchir de ce monomère en le substituant par un autre équivalent dans lequel le groupe benzyl est remplacé par une chaîne alkyl suffisamment hydrophobe en C4 - C10. De même US 5 614 602 montre qu'on peut atteindre le même résultat en substituant partiellement le (méth)acrylamide par un N-alkylacrylamide et/ou par un N,N dialkylacrylamide. La demanderesse a maintenant trouvé que l'on peut préparer des dispersions aqueuses stables et de faible viscosité contenant un sel, un polymère hydrosoluble et un dispersant à base de polymère cationique ayant des motifs hydrophobes.

[0008] Selon l'invention par sel on entend les sels minéraux dont la solution aqueuse dissout le polymère dispersant sans dissoudre le polymère dispersé. Ce dernier étant précipité dès sa formation. Les sels représentatifs sont le sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium, le sulfate d'aluminium, le chlorure de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium.

[0009] Les dispersions de l'invention contiennent :

- de 21 à 24 % en poids et de préférence de 21,5 à 23 % de sel,
- de 0,5 à 25 % en poids et de préférence de 1 à 10 % de polymère dispersant,
- de 10 à 40 % en poids et de préférence de 15 à 30 % de polymère dispersé.

[0010] Le sel est ajouté en 2 fois. Pendant la polymérisation on ajoute de 16 à 19 % et de préférence de 16,5 à 18 % en poids, et en post-addition on rajoute 5 %.

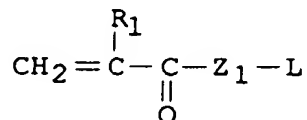
[0011] Les dispersants constituant un des objets de l'invention peuvent être les polymères cationiques, amphotères ou non ioniques à motifs hydrophobes.

[0012] La demanderesse a découvert aussi que, afin de renforcer la stabilité dans le temps de l'émulsion, la solution contenant le dispersant doit avoir une viscosité suffisante afin d'éviter la sédimentation des particules. Un des moyens pour augmenter la viscosité de la solution du dispersant est l'utilisation d'un dispersant à caractère associatif, c'est-à-dire un copolymère ayant au moins une séquence hydrophobe et au moins une séquence hydrophile et capable de s'organiser en créant des micro-zones hydrophiles et/ou hydrophobes. Les motifs fortement hydrophobes, notamment styréniques ou acryliques à longue chaîne alkyle confèrent ce caractère associatif et donc augmentent la viscosité ainsi qu'une fonction secondaire telle que l'élimination des micro-organismes organiques polluants présents dans les eaux usées.

[0013] Les dispersants de l'invention sont des polymères comprenant :

a) de 15 à 99 % en mole et de préférence de 20 à 60 % d'au moins un reste de monomère hydrosoluble choisi dans le groupe A constitué de :

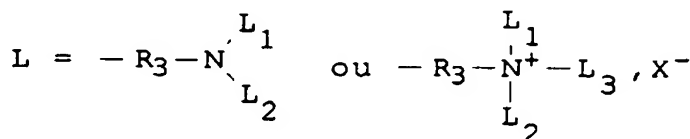
- un monomère **A1** répondant aux formules générales suivantes :



dans laquelle

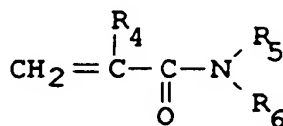
R1 = H ou CH3

Z1 = O, NH ou NR2 avec R2 un groupe alkyl ou hydroxyalkyl en C1-C6



ou R3 = alkyl ou hydroxyalkyl en C1-C6 et L1, L2, L3 représentent séparément un H ou un alkyl ou un hydroxyalkyl en C1-6, un cycloalkyl en C5-C18, un aryl ou alkylaryl en C6-C18.

X est un ion monovalent tel que Cl, SNC,...



dans laquelle

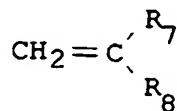
R4 = H ou un méthyl

R5 et R6 représentent séparément un H, ou un alkyl ou un hydroxyalkyl en C1-C6 ou un cycloalkyl en C5-C12

- Les monomères **A2** ayant une fonction acide carboxylique et leurs dérivés tels que les acides acrylique, méthacrylique, itaconique et leurs sels
- Les monomères renfermant des fonctions ammonium quaternaires tels que le chlorure de diallyldiméthyl, ammonium désigné par DADMAC, ou l'anhydride maléique imidisé et salifié.
- tout autre monomère hydrosoluble différent de ceux cités précédemment et polymérisable par voie radicalaire en émulsion

b) de 1 à 85 % et de préférence de 40 à 80 % de reste d'au moins un monomère B choisi dans le groupe constitué de :

- les monomères **B1** répondant à la formule suivante :



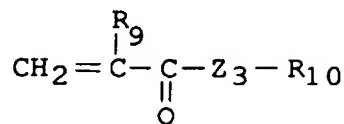
dans laquelle

R7 représente un H ou un groupe alkyl en C1-C12, ou un cycloalkyl en C5-C12 ou un aryl en C6-C12 ou un arylalkyl en C8-C32.

R8 représente un H ou un groupe alkyl en C1-C12, ou un cycloalkyl en C5-C12 ou un aryl en C6-C12 ou un arylalkyl en C8-C32.

R7 et R8 pouvant être différents ou identiques

- les molécules **B2** répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle

R9 = H ou CH3

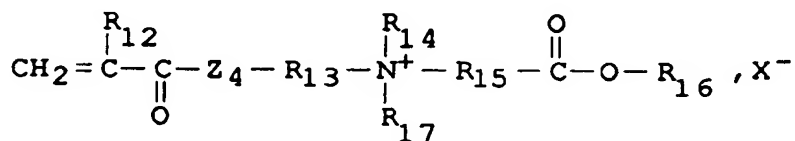
Z3 représente un O, NH3 ou NR11 avec R11 = alkyl en C1-C4

R10 représente un groupe alkyl en C1-C32, cycloalkyl en C5-C12 ou aryl en C6-C12 ou arylalkyl en C8-C32

- tout autre monomère **B3** ayant une double liaison polymérisable. Il s'agit par exemple de l'anhydride maléique, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène, le chlorure de vinyle, le butadiène, le chloroprène...

c) de 0 à 30 % d'au moins un monomère amphiphile pouvant être choisi dans le groupe C constitué de :

- les molécules **C1** répondant à l'une des formules générales suivantes :



dans laquelle

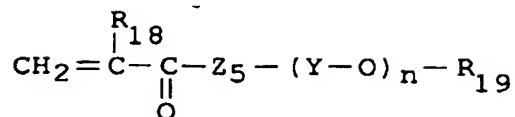
Z4 = O, NH, NR21, R21 étant un groupe alkyl en C1-C6 ou cycloalkyl en C5-C12

R12 = H ou un méthyl

R13, R14, R15, R17 représentent séparément un alkyl ou hydroxyalkyl en C1-C6 ou cycloalkyl en C5-C12

R16 représente un alkyl en C1-C32, aryl et/ou arylalkyl en C8-C32

X est un halogène, pseudohalogen, SO4CH3, acétate, SNC...



dans laquelle

R18 = H ou méthyl

Z5 = O, NH, NR20 avec R20 = alkyl ou hydroxyalkyl en C1-C6

Y = alkyl en C1-C6

n est un nombre entier compris entre 1 et 50

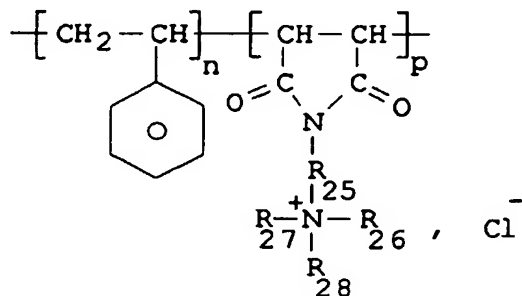
R19 = alkyl en C1-C32, aryl en C6-C32 ou arylalkyl en C6-C32

les molécules A1.

[0014] Les dispersants préférés de l'invention sont :

- les polymères à base de styrène et de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium désigné par ADAMQUAT MC
- les polymères à base de styrène, le chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium désigné par ADAMQUAT MC, et les (meth)acrylate à longue chaîne alkyle comme l'acrylate de béhényle (A18-22),
- les polymères à base d'anhydride maléique imidisés, puis salifiés ou quaternisés, et contenant :
- 15 à 90 % molaire et de préférence 26 à 60 % molaire d'anhydride maléique,
- au moins un monomère hydrophobe B1, B2 ou tout autre monomère ayant une double liaison polymérisable.

[0015] Ces copolymères d'anhydride maléique doivent être ensuite imidisés puis salifiés ou quaternisés pour leur donner le caractère cationique. Des exemples typiques de ces dispersants sont les copolymères styrène anhydride maléique imidisés par des diamines puis salifiés par un acide ou quaternisé par un hallogénure d'alkyl ou de cycloalkyl ou aryl ou arylalkyl. Les dispersants comportant comme motif hydrophobe le styrène peuvent être représentés par la formule générale suivante :



dans laquelle

R25 représente un groupe alkyl ou hydroxyalkyl en C1-C32, aryl en C6-C32 ou arylalkyl en C6-C32

R26, R27 et R28 = H ou groupe alkyl ou hydroxyalkyl en C1-C32 alkyl, aryl en C6-C32 ou aralkyl en C6-C32

R26, R27 et R28 peuvent être identiques ou différents.

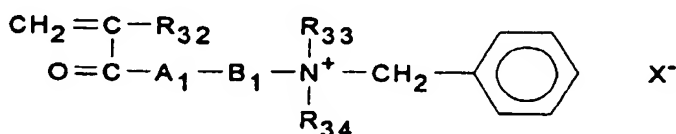
[0016] Les polymères dispersants selon l'invention, obtenus à partir de monomères hydrophobe, hydrosoluble (cationique, anionique, non ionique) et éventuellement amphiphile sont préparés selon un procédé batch ou semi-continu par copolymérisation radicalaire en solution dans un solvant ou un mélange de solvants à bas point d'ébullition. L'étape de polymérisation est suivie de la distillation de solvant à bas point d'ébullition et d'une addition d'eau pour obtenir une présentation de dispersant en solution aqueuse sans solvant polluant. Ces solvants sont en général des cétones, alcools et ether. Des exemples typiques de solvant sont l'acétone, méthyl éthyl cétone, l'éthanol. La concentration totale des monomères peut varier de 5 à 75 % en poids et de préférence 20 à 50 %. On effectue la polymérisation en présence d'amorceur (s) qu'on utilise à raison de 0.1 à 4 % et de préférence 0.5 à 2 % par rapport au poids total. Comme amorceurs, on peut utiliser des peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le pe-

roxyde de succinyle et le perpivalate de tertiobutyle, ou des composés diazoïques tels que le 2,2'-azobis-isobutyronitrile, le 2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile), et l'azodicarbonamide. On peut également opérer en présence de rayonnements UV et de photo-initiateurs tels que la benzophénone, la méthyl-2-anthraquinone ou le chloro-2-thioxanthone. La longueur des chaînes polymériques peut, si on le désire, être réglée à l'aide d'agents de transfert de chaînes tels que les alkylmercaptans, le tétrachlorure de carbone ou le triphénylméthane, utilisés à raison de 0,05 à 3 % par rapport au poids total de monomères. La température de réaction peut varier dans de larges limites, c'est-à-dire de -40°C à 200°C. Préférentiellement, on opère entre 50 et 95°C.

**[0017]** Les dispersants à base de copolymères d'anhydride maléique sont obtenus par imidisation des polymères obtenus à partir de monomère hydrophobe et d'anhydride maléique par une diamine (par exemple le diméthylamino-propylamine) selon la technique décrite dans la littérature. Ce polymère est ensuite salifié par un acide ou quaternisé par un hallogénure d'alkyle comme le chlorure de méthyles ou de benzyle (J. Applied Polymer Science 59, 599-608 1996).

**[0018]** Les polymères hydrosolubles selon l'invention contiennent :

- de 0 à 90 % en mole de restes d'au moins un monomère A2.
- de 5 à 50 % de restes de monomère répondant à la formule suivante :



- X = ion monovalent (Cl, SCN)
- R<sub>32</sub> = H ou CH<sub>3</sub> ; R<sub>33</sub> et R<sub>34</sub> sont des alkyls en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, A<sub>1</sub> est soit un oxygène ou NH ; B<sub>1</sub> est soit un alkyl ou un hydroxyalkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.
- de 0 à 20 % de restes d'au moins un monomère amphiphile C
- de 0 à 20 % de restes d'au moins un monomère A3.

**[0019]** La synthèse de polymère hydrosoluble peut être réalisée par les techniques de polymérisation connue par l'homme du métier. La dispersion de polymère hydrosoluble selon l'invention est préparée en présence de 0,5 à 25 % et de préférence 1 à 10 % de dispersant copolymère obtenu selon les méthodes décrites ci-dessus, par la polymérisation radicalaire en milieu aqueux salin du mélange de monomères décrit ci-haut. Le mélange de monomères représente de 10 à 40 % et de préférence 15 à 30 % du mélange réactionnel constitué de l'eau, du copolymère dispersant, du sel, et de monomères. La polymérisation peut être amorcée par différents moyens, comme les générateurs de radicaux libres tels que les peroxydes, les composés diazoïques ou les persulfates, ou par irradiation. Le mode préféré selon l'invention est l'amorçage par le 2,2'-Azobis (2-aminopropane) hydrochloride, désigné ci-après par ABAH. Ces amorceurs peuvent être combinés avec un accélérateur de décomposition. La température de polymérisation est comprise entre 0 et 100°C et de préférence 40 et 95°C. La conversion est supérieure à 99 %.

**[0020]** Les dispersants ou dispersions de polymère hydrosoluble obtenus peuvent être utilisés pour les applications suivantes : floculant, rétention papier, agent facilitant le nettoyage sur divers supports (textile par exemple), dispersion de charges, agent d'inhibition pour le transfert de pigments et colorants sur divers supports (textile par exemple), épaississants.

#### Exemple 1

**[0021]** Dans tous les exemples ci-après, les parts sont données en poids.

#### a) préparation du copolymère dispersant

**[0022]** Dans un réacteur de 1 litre, on introduit sous agitation 320 parts d'éthanol, 150 parts de méthyl éthyl cétone, 98 parts de styrène, 228 parts de solution aqueuse à 80 % de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium (QUAT MC), 2 parts de n dodécyl mercaptan. On porte le réacteur à 75°C sous balayage d'azote et on introduit ensuite 0.36 part de 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AZDN), et 0.72 part de 2,2'-azobis-2,4-diméthylvaléronitrile (V65). Après 2 h 30 de réaction, on amorce la distillation en montrant progressivement la température double enveloppe de 78°C à 99°C. Après avoir soutiré environ 350 parts de solvant, on fait un appoint de 480 parts d'eau et on poursuit la distillation

jusqu'à soutirage total du mélange éthanol/méthyl éthyl cétone.

**b) préparation de la dispersion de polymère hydrosoluble à base de dispersant copolymère styrène / QUAT MC**

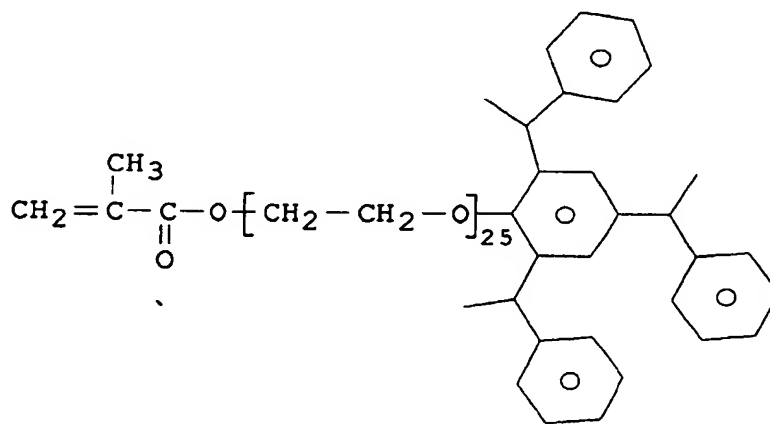
[0023] Dans un réacteur de 1 litre, on introduit 152.3 parts d'eau, 63.5 parts de solution aqueuse à 38.9 % de copolymère dispersant (styrène/QUAT MC 50/50) molaire) préparé précédemment, 63.4 parts de solution aqueuse à 80 % de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylbenzyl ammonium (QUAT BZ), 69.4 parts d'acrylamide à 50 % dans l'eau, 18.2 parts de solution aqueuse à 80 % de chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium (QUAT MC), 80 parts de sulfate d'ammonium, 4.5 g de glycérine. On porte le réacteur à 60°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0.02 part de 2,2'-azobis (2-aminopropane) hydrochloride (ABAH) dilué dans 5 parts d'eau. La température est maintenue à 60°C pendant 1 h 30. Ensuite on rajoute 0.05 part d'ABAH dilué dans 5 parts d'eau et on laisse la réaction se faire pendant 4 h supplémentaires. On réalise ensuite une post addition de 30 parts de sulfate d'ammonium, 0.5 part de thiocyanate d'ammonium, et 5 parts d'acide acétique. Après 30 minutes de mélange, on refroidit à 30°C et on vide le réacteur.

[0024] On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide/QUATBZ/QUATMC 65/25/10 molaire, stabilisé par le dispersant copolymère styrène/QUATMC 50/50 molaire de viscosité Brookfield 60 cp à 25°C.

Exemples 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

[0025] Identiques à l'exemple 1 sauf que le copolymère dispersant synthétisé selon le mode opératoire précédent est différent et contient un troisième comonomère qui est l'acrylate de béhényle (A18-22).

[0026] Les compositions du mélange de monomères utilisées pour la synthèse de la dispersion de copolymère hydrosoluble ainsi que celles des copolymères dispersants sont listées ci-dessous. Le copolymère dispersé de l'exemple 6 contient un quatrième comonomère méthacrylate polyéthoxylé avec un groupement triphénylstyryl (SIPOMER SEM) qui confère au copolymère dispersé une fonction secondaire hydrophobe pouvant capter les micro-polluants organiques dans les eaux usées. Par ailleurs, la présence de l'acide méthacrylique dans les exemples 6 et 7 confère au copolymère dispersé un caractère amphotère. La structure du comonomère (SIPOMER SEM) est donnée ci-après :



[0027] Il a été noté que l'incorporation d'un acrylate à longue chaîne alkyle tel que l'acrylate de béhényle (A18-22) améliore la stabilité des dispersions synthétisées. En effet, une solution aqueuse à 30 % de dispersant polymère styrène/QUATMC 1/1 molaire a une viscosité de 100 cp. L'incorporation d'un faible taux de motif A18-22 (copolymère dispersant styrène/A18-22/QUATMC 0,95/0,05/1) induit un caractère associatif au dispersant et fait augmenter la viscosité de 100 cp à 12500 cp. L'émulsion résultante (exemple 8) a une stabilité dans le temps nettement améliorée comparativement à l'exemple 1 sans A18-22.



| Exemple   | 2  | 3  | 4  |
|---|--|--|--|
| % de sels<br>- avant post-addition<br>- après post-addition | 17.2<br>22.2                                       | 17.2<br>22.2                                       | 17.2<br>22.2                                       |
| phase dispersée<br>(% molaire)                              | QUAT BZ: 25 %<br>QUAT MC: 10 %<br>acrylamide: 65 % | QUAT BZ: 25 %<br>QUAT MC: 10 %<br>acrylamide: 65 % | QUAT BZ: 25 %<br>QUAT MC: 10 %<br>acrylamide: 65 % |
| nature polymère dispersé                                    | cationique<br>purement hydrosoluble                | cationique<br>purement hydrosoluble                | cationique<br>purement hydrosoluble                |
| dispersant<br>(ratio molaire)                               | styrène/A18-22/QUATMC<br>(0.7 / 0.05 / 1)          | styrène/A18-22/QUATM<br>(1.2 / 0.05 / 1)           | styrène/A18-22/QUATMC<br>(1.2 / 0.05 / 1)          |
| % dispersé / % dispersant<br>(% / dispersion)               | 20 % / 5 %   | 20 % / 5 %   | 20 % / 5 %   |
| température   | 60°C   | 60°C   | 60°C   |
| amorceur<br>(ABAH)  | To: 0.02g<br>To + 1h30' : 0.05g                    | To: 0.02g<br>To + 1h30' : 0.05g                    | To: 0.02g<br>To + 1h30' : 0.05g                    |
| durée polymérisation  | 5h30'  | 5h30'  | 5h30'  |
| Viscosité Brookfield 25°C<br>(cp)                           | 80   | 50   | 60   |

To : temps d'introduction de la première dose d'amorceur.

| Exemple   | 5  | 6  | 7  | 8  |
|---|--|--|--|--|
| % de sels<br>- avant post-addition<br>- après post-addition | 17.2<br>22.2                                       | 17.2<br>22.2   | 17.2<br>22.2   | 17.2<br>22.2                                       |
| phase dispersée<br>(% molaire)                              | QUAT BZ: 25 %<br>QUAT MC: 10 %<br>acrylamide: 65 % | QUAT BZ: 25 %<br>QUAT MC: 10 %<br>acrylamide: 65 %<br>SIPOMER SEM: 1 %<br>AMA: 5.7 % | QUAT BZ: 25 %<br>QUAT MC: 10 %<br>acrylamide: 65 %<br>AMA: 7 % | QUAT BZ: 25 %<br>QUAT MC: 10 %<br>acrylamide: 65 % |
| nature polymère dispersé                                    | purement hydrosoluble<br>cationique                | hydrosoluble amphotère<br>modifié hydrophobe   | hydrosoluble amphotère   | purement hydrosoluble<br>cationique                |
| dispersant (ratio molaire)                                  | styrène/A18-22/QUATMC<br>(1.45 / 0.05 / 1)         | styrène/A18-22/QUATM<br>(1.2 / 0.05 / 1)   | styrène/A18-22/QUATMC<br>(1.2 / 0.05 / 1)                      | styrène/A18-22/QUATMC<br>(0.95 / 0.05 / 1)         |
| % dispersé / % dispersant<br>(% / dispersion)               | 20 % / 5 %   | 20 % / 5 %   | 20 % / 5 %   | 20 % / 5 %   |
| température   | 60°C   | 60°C   | 60°C   | 60°C   |
| amorceur<br>(ABAH)  | To: 0.02g<br>To + 1h30' : 0.05g                    | To: 0.02g<br>To + 1h30' : 0.05g  | To: 0.02g<br>To + 1h30' : 0.05g                                | To: 0.02g<br>To + 1h30' : 0.05g                    |
| durée polymérisation  | 5h30'  | 5h30'  | 5h30'  | 5h30'  |
| Viscosité Brookfield 25 °C<br>(cp)                          | 70   | 80   | 80   | 700  |

To : temps d'introduction de la première dose d'amorceur.

# Revendications

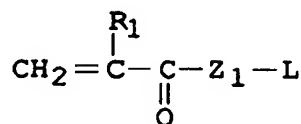
## 1. Dispersion aqueuse saline contenant :

- de 21 à 24 % en poids de sel,
- de 0,5 à 25 % en poids de polymère dispersant, et
- de 10 à 40 % en poids de polymère dispersé

caractérisée en ce que le polymère dispersant contient :

a - de 15 à 99 % en mole d'au moins un motif dérivé par polymérisation d'un monomère hydrosoluble choisi dans le groupe A constitué de :

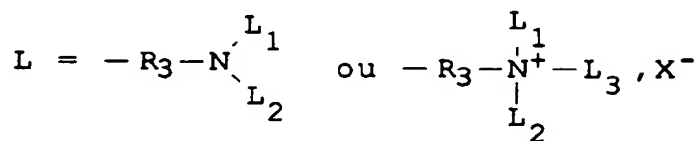
- les monomères A1 répondant à la formule :



dans laquelle

R1 = H ou CH3

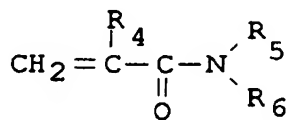
Z1 = O, NH ou NR2 avec R2 un groupe alkyl ou hydroxyalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>



ou R<sub>3</sub> = alkyl ou hydroxyalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> représentent séparément un H ou un alkyl ou un hydroxyalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un cycloalkyl en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, un aryl ou alkylaryl en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

X est un ion monovalent tel que Cl, SNC,...

- les monomères A2 répondant à la formule :



dans laquelle

R<sub>4</sub> = H ou CH<sub>3</sub>

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent séparément un H, un alkyl ou un hydroxyalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un cycloalkyl en C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>

- les monomères A<sub>3</sub> ayant une fonction acide carboxylique tels que les acides acrylique, méthacrylique, itaconique et leurs sels
- les monomères A<sub>4</sub> renfermant des fonctions ammonium quaternaires tels que l'anhydride maléique imidisé et salifié ou le chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium,

b - de 1 à 85 % en mole d'au moins un motif dérivé par polymérisation d'un monomère hydrophobe B,

c - de 0 à 30 % en mole d'au moins un motif dérivé par polymérisation d'un monomère amphiphile C.

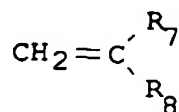
2. Dispersion aqueuse selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère dispersant contient de préférence

- de 20 à 60 % en mole d'au moins un motif dérivé par polymérisation d'un monomère hydrosoluble A, et
- de 40 à 80 % en mole d'au moins un motif dérivé par polymérisation d'un monomère hydrophobe B.

3. Dispersion aqueuse selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le monomère A est le chlorure d'acryloxyéthyltriméthylammonium ou l'anhydride maléique imidisé, salifié ou quaternisé.

4. Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le monomère B est choisi dans le groupe contenant :

- les monomères B<sub>1</sub> répondant à la formule suivante :



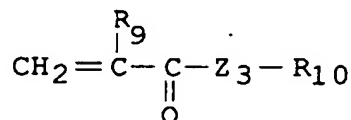
dans laquelle

R<sub>7</sub> représente un H ou un groupe alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou un cycloalkyl en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> ou un aryl en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou un arylalkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>.

R<sub>8</sub> représente un H ou un groupe alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou un cycloalkyl en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> ou un aryl en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou un arylalkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>.

R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> pouvant être différents ou identiques

- les molécules B<sub>2</sub> répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle

R<sub>9</sub> = H ou CH<sub>3</sub>

Z<sub>3</sub> représente un O, NH<sub>3</sub> ou NR<sub>11</sub> avec R<sub>11</sub> = alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

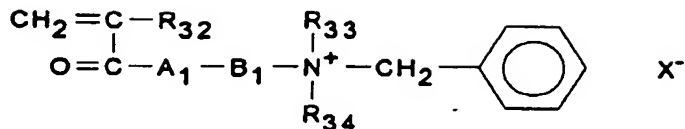
R<sub>10</sub> représente un groupe alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>, cycloalkyl en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> ou aryl en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou arylalkyl en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>

- tout autre monomère B<sub>3</sub> ayant une double liaison polymérisable. Il s'agit par exemple de l'anhydride maléique, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène, le chlorure de vinyle, le butadiène, le chloroprène...

5. Dispersion aqueuse selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le monomère B est le styrène ou l'acrylate de bécénylène.

6. Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le polymère dispersé contient

- de 5 à 50 % en mole de restes d'au moins un monomère A<sub>1</sub>
- de 5 à 50 % de restes de monomère répondant à la formule :



- X = ion monovalent (Cl, SNC)
- R<sub>32</sub> = H ou CH<sub>3</sub> ; R<sub>33</sub> et R<sub>34</sub> sont des alkyls en C<sub>1-3</sub>, A<sub>1</sub> est soit un oxygène ou NH ; B<sub>1</sub> est soit un alkyl ou un hydroxyalkylen C<sub>2-4</sub>,

- de 0 à 90 % en mole de restes d'au moins un monomère A<sub>2</sub>
- de 0 à 20 % en mole de restes d'au moins un monomère A<sub>3</sub>
- de 0 à 20 % en mole de restes d'au moins un monomère C.

7. Procédé de préparation du polymère dispersant des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'on polymérise un mélange de monomère contenant :

- de 15 à 99 % et de préférence de 20 à 60 % en mole d'au moins un monomère hydrosoluble choisi dans le groupe A
- de 1 à 85 % et de préférence de 40 à 80 % en mole d'au moins un monomère hydrophobe choisi dans le groupe B
- de 0 à 30 % d'au moins un monomère amphiphile choisi dans le groupe C

en présence de 0,1 à 4 % et de préférence de 0,5 à 2 % en poids par rapport au poids des monomères engagés d'amorceurs, en solution dans un solvant ou un mélange de solvants à point d'ébullition inférieur à 100°C suivie de la distillation du solvant et addition d'eau.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le groupe constitué de :

- l'acétone
- la méthyl éthyl cétone
- l'éthanol



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 2668

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)       |
| X   | EP 0 637 598 A (NALCO CHEM. CO.)<br>8 février 1995<br>* revendications 1,6 *    | 1   | C08F220/34<br>C08F220/60<br>C08F2/28      |
| D,A   | EP 0 525 751 A (HYMO CORP.) 3 février 1993                                      |   |   |
| D,A   | EP 0 717 056 A (HYMO CORP.) 19 juin 1996  |   |   |
| D,A   | EP 0 364 175 A (KYORITSU YUKI CO. LTD.)<br>18 avril 1990                        |   |   |
| D,A   | EP 0 657 478 A (NALCO CHEM. CO.)<br>14 juin 1995                                |   |   |
|   |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
|   |   |   | C08F                                      |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   |   |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>3 février 1999   | Examineur<br>Cauwenberg, C                |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   |   |   |

EPO FORM 1503 03.92 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2668

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-02-1999

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 637598 A                                     | 08-02-1995             | CA 2125545 A                            | 11-12-1994             |
|   |                        | CN 1100434 A                            | 22-03-1995             |
|   |                        | DE 69402924 D                           | 05-06-1997             |
|   |                        | DE 69402924 T                           | 02-01-1998             |
|   |                        | ES 2104232 T                            | 01-10-1997             |
|   |                        | JP 7053640 A                            | 28-02-1995             |
|   |                        | US 5597858 A                            | 28-01-1997             |
| EP 525751 A                                     | 03-02-1993             | JP 5032722 A                            | 09-02-1993             |
|   |                        | AU 657556 B                             | 16-03-1995             |
|   |                        | AU 2059892 A                            | 04-02-1993             |
|   |                        | CA 2074758 A                            | 31-01-1993             |
|   |                        | DE 69220546 D                           | 31-07-1997             |
|   |                        | DE 69220546 T                           | 11-12-1997             |
|   |                        | ES 2103015 T                            | 16-08-1997             |
|   |                        | US 5587415 A                            | 24-12-1996             |
| EP 717056 A                                     | 19-06-1996             | AU 695829 B                             | 20-08-1998             |
|   |                        | AU 4047295 A                            | 20-06-1996             |
|   |                        | CA 2165385 A                            | 16-06-1996             |
|   |                        | CN 1133302 A                            | 16-10-1996             |
|   |                        | JP 8225621 A                            | 03-09-1996             |
|   |                        | SG 33629 A                              | 18-10-1996             |
|   |                        | US 5708071 A                            | 13-01-1998             |
| EP 364175 A                                     | 18-04-1990             | JP 2028242 C                            | 19-03-1996             |
|   |                        | JP 2105809 A                            | 18-04-1990             |
|   |                        | JP 6051755 B                            | 06-07-1994             |
|   |                        | KR 9705477 B                            | 16-04-1997             |
|   |                        | US 5006590 A                            | 09-04-1991             |
| EP 657478 A                                     | 14-06-1995             | AU 8024794 A                            | 15-06-1995             |
|   |                        | BR 9404916 A                            | 08-08-1995             |
|   |                        | CA 2137637 A                            | 10-06-1995             |
|   |                        | JP 7238121 A                            | 12-09-1995             |

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82